

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-187344

(43)Date of publication of application : 02.07.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01
C08G 18/42
C08G 18/66
C08K 3/00
C08L 75/06
C08L101/10
C09D 5/02
C09D 5/32
C09D175/04

(21)Application number : 2000-385797

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.12.2000

(72)Inventor : SUMIDA KATSUHIKO
IKAMI KIYOTAKA**(54) INK JET RECORDING RESIN COMPOSITION AND MATERIAL TO BE RECORDED USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording resin composition for forming an ink accepting layer, the lustrous properties, ink absorbency and image quality of which the favorable and which has an excellent storage stability such as a light resistance or the like, and a material to be recorded using the resin composition.

SOLUTION: In this recording resin composition for forming an ink accepting layer on a base material, the recording resin composition at least consists of 97 to 70 wt.% of inorganic particle (a) and 3 to 60 wt.% of a binder resin (b), wherein the sum of (a) and (b) is 100 wt.%. The binder resin (b) includes an emulsified ultraviolet absorbing resin (d), which is produced by obtaining a resin solution by urethanating a polyester polyol (c) including a ultraviolet absorbing group, a polyol compound (e), which is employed when necessary, and a compound (f) including an ionic group through an organic polyisocyanate (g) in an inorganic solvent and then neutralized it with a neutralizer (h), and finally dispersing the resultant resin solution in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

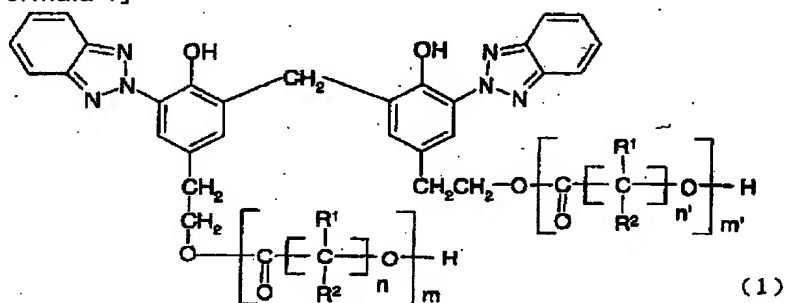
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the resin constituent for record for forming an ink absorbing layer on a base material This resin constituent for record consists of inorganic (particle a) 97-40 % of the weight and binder (resin b) 3-60 % of the weight (the sum total of (a) and (b) is 100 % of the weight here) at least. The polyester polyol in which this binder resin (b) contains an ultraviolet absorption radical (c), The polyol compound (e) used if needed for other, and the compound (f) containing an ionicity radical by the organic poly isocyanate (g) The resin constituent for ink jet record characterized by containing the ultraviolet absorption nature resin (d) emulsion-ized by distributing after neutralization the resin solution which was made to urethane-ization-react and was obtained in the organic solvent in water with a neutralizer (h).

[Claim 2] The resin constituent for ink jet record according to claim 1 by which the polyester polyol (c) containing an ultraviolet absorption radical is expressed with a general formula (1).

[Formula 1]



(R1 and R2 -- hydrogen atom or alkyl group [of carbon numbers 1-10], n, and n' -- integer, m, and m' of 4-8 -- the integer of 1-20 -- it is -- mn individual and m'n' -- R1 and R2 of an individual are the same -- or you may differ.)

[Claim 3] The resin constituent for ink jet record according to claim 1 or 2 whose ultraviolet absorption nature resin (d) is resin obtained by removing an organic solvent after emulsion-izing.

[Claim 4] The resin constituent for ink jet record according to claim 1 to 3 whose compound (f) containing an ionicity radical is a compound containing a carboxyl group and an active hydrogen radical.

[Claim 5] The resin constituent for ink jet record according to claim 1 to 3 whose compound (f) containing an ionicity radical is an alkyl dialkanolamine compound.

[Claim 6] The resin constituent for ink jet record according to claim 1 to 3 whose compound (f) containing an ionicity radical is the macro monomer to which it has the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom in a side chain, and it has two or more hydroxyl groups at the end.

[Claim 7] The resin constituent for ink jet record according to claim 1 to 6 whose non-subtlety particle (a) is colloidal silica.

[Claim 8] It is the resin constituent for record of a written ink jet to either of claims 1-7 in which binder resin (b) contains the resin (i) which has a hydrolysis nature silyl radical.

[Claim 9] The charge of a recorded material which comes to use the resin constituent for ink jet record according to claim 1 to 8.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for record suitable for ink jet record, and the recorded media using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] although an ink jet recording method makes the minute drop of ink fly by various working principles, and is made to adhere to recorded media, such as paper, and an image, an alphabetic character, etc. are recorded in recent years, the high-speed low noise and multiple-color-izing are easy, and development and a fixation process are unnecessary -- etc. -- it is characteristic, and as a recording device of various images, the image output from information machines and equipment is begun, and it has spread quickly in various kinds of applications. Furthermore, the image formed by the color ink jet method is possible also for acquiring printing by the platemaking method, and the record which is equal as compared with the print by the color photography method, and when there is few creation number of copies, it is being widely applied even to the full color image recording field. Although amelioration of a recording device has been performed with improvement in the recording characteristic of sensibility, such as improvement in the speed of record, highly-minute-izing, and full-color-izing, an advanced property has come to be required also from recorded media. In connection with it, not to mention image recording grace, the demand about image shelf lives (lightfastness, a water resisting property, moisture resistance, etc.) is high gradually, and it is becoming severe steadily. Especially, amelioration about lightfastness is desired. Therefore, the actual condition is that now it is the indispensable condition of the charge of an ink jet recorded material to secure these demand characteristics thoroughly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention has glossiness, ink absorptivity, and good image quality, and is offering the resin constituent for record for forming the ink absorbing layer which has the preservation stability which was excellent in lightfastness etc., and the charge of a recorded material using this.

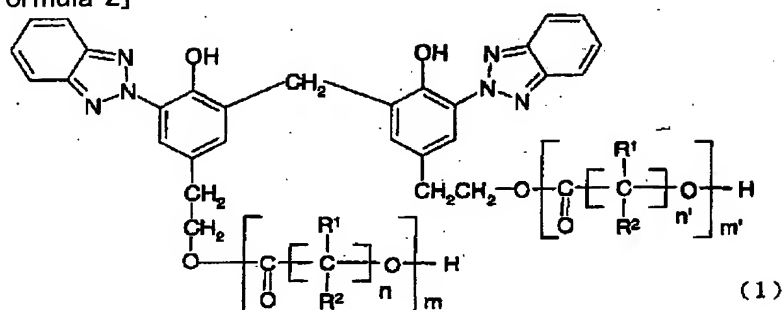
[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons find out that the technical problem which requires the charge of a recorded material which formed the ink absorbing layer on the base material using the resin constituent for record containing the binder resin containing the specific ultraviolet-absorption nature resin which is made to form into an urethane reaction polyester polyol which has an ultraviolet-absorption radical in the resin constituent for ink-jet record as a result of repeating examination wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and is obtained can solve, and came to complete this invention.

[0005] Namely, this invention is set to the resin constituent for record for forming an ink absorbing layer on a base material. This resin constituent for record consists of inorganic (particle a) 97-40 % of the weight and binder (resin b) 3-60 % of the weight (the sum total of (a) and (b) is 100 % of the weight here) at least. The polyol compound with which this binder resin (b) is used if needed for the polyester polyol (c) containing an ultraviolet absorption radical, and others (e), The compound (f) containing an ionicity radical and by the organic poly isocyanate (g) It is made to urethane--ization-react in an organic solvent, and the resin constituent for ink jet record characterized by containing the emulsion-ized ultraviolet absorption nature resin (d) is offered by distributing the obtained resin solution in water after neutralization with a neutralizer (h). The polyester polyol (c) containing the ultraviolet absorption radical of said invention offers the resin constituent for ink jet record expressed with a general formula (1).

[0006]

[Formula 2]



(R1 and R2 -- hydrogen atom or alkyl group [of carbon numbers 1-10], n, and n' -- integer, m, and m' of 4-8 -- the integer of 1-20 -- it is -- mn individual and m'n' -- R1 and R2 of an individual are the same -- or you may differ.)

[0007] This invention is a resin constituent for ink jet record which is resin obtained by removing an organic solvent in said invention after ultraviolet absorption nature resin (d) emulsion-izes. Moreover, in said invention, the resin constituent for ink jet record whose compound (f) containing an ionicity radical is a compound containing a carboxyl group and an active hydrogen radical is offered. The resin constituent for ink jet record of said invention whose compound (f) containing an ionicity radical is an alkyl dialkanolamine compound is offered. The resin constituent for ink jet record of said invention whose compound (f) containing an ionicity radical is the macro monomer to which it has the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom in a side chain, and it has two or more hydroxyl groups at the end is offered.

[0008] In said invention, the resin constituent for ink jet record whose non-subtlety particle (a) is colloidal silica is offered. Moreover, in said invention, the resin constituent for ink jet record with which binder resin (b) contains the resin (i) which has a hydrolysis nature silyl radical is offered. Furthermore, this invention offers the charge of a recorded material which comes to use one resin constituent for ink jet record of said invention.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is further explained to a detail below. The recorded media of this invention are the configuration that the ink absorbing layer was formed on the base material. As what can be used as a base material, known base materials, such as paper and a plastic film, are mentioned.

[0010] Next, the resin constituent for ink jet record used for formation of an ink absorbing layer is explained. As a non-subtlety particle (a), an alumina, a silica, a calcium carbonate, an aluminum hydroxide, a calcium silicate, etc. are mentioned, for example. It is a silica preferably and colloidal silica especially preferably. Specifically, it is moisture powder type a silica sol and the ORGANO silica sol. For the gloss of an ink absorbing layer, or transparency, the thing of the diameter of a granule is desirable. For example, the range of 3-300nm and further 5-50nm is desirable. The configurations of an inorganic particle may be any of the shape of a globular shape, plate-like, a column, and a rosary.

[0011] As what can be used as binder resin (b) for example, naturally-occurring polymers or its derivative (starch and sodium alginate --) cellulose (methyl cellulose --), such as gelatin and casein Ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, etc., A vinyl alcohol system polymer (denaturation polyvinyl alcohol, such as polyvinyl alcohol and ethylene-vinyl alcohol copolymer carboxyl group denaturation etc.), An ethylene system polymer (an ethylene-vinylacetate copolymer, ethylene-maleic-anhydride copolymer, etc.), A vinyl acetate system polymer (polyvinyl acetate and vinyl acetate-(meta) acrylic ester copolymer etc.), Polyalkylene oxide (polyethylene oxide and ethyleneoxide-propylene oxide block copolymer etc.), a styrene system polymer (a styrene-butadiene copolymer and a styrene maleic anhydride copolymer --) A styrene-(meta) acrylic-acid copolymer, a styrene-(meta) acrylic ester copolymer, etc., An acrylic polymer [(meta) acrylic ester copolymer, an acrylic ester (meta)-(meta) acrylic-acid copolymer, (Meta) Acrylic ester-nitrogen content compound] (dimethylaminoethyl (meta) acrylate etc.), a polyurethane system polymer, a polyester system polymer, a vinyl chloride system copolymer, etc. are mentioned. Even when these are independent, they are possible also for using it, combining more than one, and if it is resin which fills the function as a binder, they can be used without a limit.

[0012] It can be preferably used in that binder resin (b) of what emulsion-ized resin can improve the ink absorptivity of an ink absorbing layer. If it is resin which can form an emulsion and fills the function as a binder, it can use without a limit. As such resin, for example, an acrylic polymer, a styrene system copolymer, a polyurethane system polymer, a vinyl chloride system polymer, polyvinyl acetate, an ethylene-

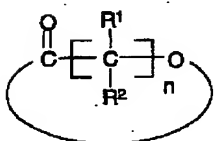
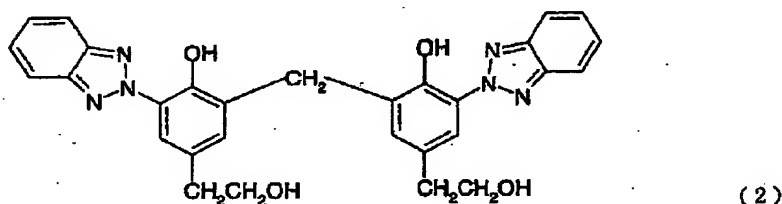
vinylacetate copolymer, etc. can be mentioned, and it can use combining one sort or two sorts or more. [0013] Although especially the weight average molecular weight of binder resin (b) is not restricted, it is desirable that it is 1000 or more. As desirable mean particle diameter of the emulsion formed with the above-mentioned binder resin (b), 20-200nm is 30-100nm more preferably. If particle diameter is larger than 200nm, transparency and glossiness will fall. Moreover, if smaller than 20nm, the ink absorptivity of an ink absorbing layer will fall. Moreover, a functional radical component, such as an ultraviolet absorption radical mentioned later, can be introduced comparatively easily also in the binder resin (b) mentioned above, and since binder fitness is also good, a polyurethane system polymer is mentioned as desirable resin.

[0014] The ultraviolet absorption nature resin (d) which binder resin (b) contains is explained. It is good to use the ultraviolet ray absorbent which makes an active principle the compound shown by said formula (1) as polyester polyol (c) which has the ultraviolet absorption radical used in order to raise lightfastness (endurance over ultraviolet rays) to binder resin. As long as the value of m and m' is within the limits of the above as an ultraviolet absorption nature compound expressed with a formula (1), there is especially no limit and it can be used.

[0015] The ring breakage addition polymerization of the lactone expressed with the following formula (3) by the alcohol expressed with the following formula (2) as the manufacture approach of an ultraviolet absorption radical content compound expressed with a formula (1) is carried out, and it is obtained.

[0016]

[Formula 3]



(A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-10, and n of R1 and R2 are the integers of 4-8.)

[0017] The alcohol expressed with said formula (2) is screw [3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane. A compost and a commercial item can be used for this alcohol. As lactone expressed with said formula (3), epsilon-caprolactone, a TORIMECHIRU-epsilon-caprolactone, a monomethyl-epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned.

[0018] as the catalyst used when carrying out the ring breakage addition polymerization of the lactone expressed with said formula (3) to the alcohol expressed with said formula (2) -- organic tin compounds, such as organic titanium system compounds, such as tetraethyl titanate, tetrabutyl titanate, and tetra-propyl titanate, the first tin of octylic acid, dibutyl tin oxide, a dibutyl tin JIRAU rate, and a Monod n-butyl tin fatty-acid salt, a stannous chloride, and bromination -- the first tin of halogenation, such as the first tin and the first tin of iodation, etc. be mentioned.

[0019] The 0.1-10000 ppm of the amount of the catalyst used are 1-5000 ppm preferably to a preparation raw material. In less than 0.1 ppm, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and the amount of the catalyst used is late, and is not economical. Conversely, although ring breakage reaction time becomes early in 10000 ppm or more, since physical properties, such as the endurance of the synthetic resin using the obtained compound and a water resisting property, worsen, neither is desirable. 90-240 degrees C of reaction temperature are 100-220 degrees C preferably. At less than 90 degrees C, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and reaction temperature is late, and is not economical. On the contrary, since the depolymerization reaction of poly lactone which carried out ring breakage addition polymerization above 240 degrees C arises, neither is desirable. Moreover, a result with sufficient compounding to the hue of a product etc. in the ambient atmosphere of inert gas, such as nitrogen gas, is given during a reaction. thus, the polyester polyol (c) which has the ultraviolet absorption radical of this invention -- (it may be hereafter called a component (c) for short) -- it is compounded.

[0020] It may be called for short the other polyol compounds (e) concerning this invention, and (the following and compound (e). As), polyester polyol, polyether polyol, polycarbonate polyol, the Pori (meta) acrylic polyol, the poly alkyl polyol, polyalkylene polyol, etc. are mentioned. The compound containing these polyol components is used by independent or two or more sorts of concomitant use systems. a compound (e) -- the (Component c) 100 weight section -- receiving -- the 0 - 200 weight section, and further 0 - 100 weight ***** -- things are desirable.

[0021] It may be called for short the compound (f) containing the ionicity radical concerning this invention, and (the following and compound (f). As) The compound [dimethylol propionic acid containing a carboxyl group and an active hydrogen radical,], such as a reactant of dimethylol butanoic acid, polyamine, and an acid anhydride, and a lactone addition product which made the initiator dimethylol propionic acid and dimethylol butanoic acid, Alkyl alkanolamine compound [N-methyldiethanolamine, N-ethyl diethanolamine, N-phenyl diethanolamine,], such as a lactone addition product which made N-ethyl diethanolamine the initiator, The macro monomer [dimethylaminoethyl methacrylate which has two or more hydroxyl groups in a side chain at the 3rd class and/or the 4th class nitrogen atom, and the end Under existence of the 3-mercapto -1 and 2-propanediol,], such as a macro monomer obtained by carrying out a radical polymerization in organic solvents, such as a methyl ethyl ketone, is mentioned. a compound (f) -- the (Component c) 100 weight section -- receiving -- the 3 - 200 weight section, and further 5 - 100 weight ***** -- things are desirable.

[0022] As organic poly isocyanate (g) concerning this invention 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, - diphenylmethane diisocyanate, and 2 and 2 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, diphenyl dimethylmethane diisocyanate, Dibenzyl diisocyanate, naphthylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as xylenediisocyanate and tetramethyl xylylene diisocyanate, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Lysine diisocyanate, 2-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 3-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethylhexamethylene -1, and 6-diisocyanate, There is alicycle group diisocyanate, such as isophorone diisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, and hydrogenation trimethyl xylylene diisocyanate. Such organic poly isocyanates are independent, or are used by two or more sorts of concomitant use systems. Furthermore, denaturation objects, such as these adduct denaturation objects, a carbodiimide denaturation object, an allophanate denaturation object, a buret denaturation object, an urethodione denaturation object, a URETO imine denaturation object, and an isocyanurate denaturation object, can also be used. Such poly isocyanates have hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, and desirable hydro-diphenylmethane diisocyanate, when lightfastness is taken into consideration. the organic poly isocyanate (g) -- the (Component c) 100 weight section -- receiving -- the 3 - 200 weight section, and further 5 - 100 weight ***** -- things are desirable.

[0023] As a neutralizer (h) of this invention, ammonia, ethylamine, a trimethylamine, Triethylamine, a triisopropyl amine, tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyl diethanolamine, Monoethanolamine, dimethylethanolamine, diethyl ethanolamine, Although inorganic alkali, such as alkali metal, such as organic amines, such as a morpholine, N-methyl morpholine, and 2-amino-2-ethyl-1-propanol, a lithium, a potassium, and sodium, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, is mentioned In order to raise the weatherability and the water resisting property after desiccation, the volatile high thing easily dissociated with heating is desirable, and ammonia, a trimethylamine, and triethylamine are desirable. Moreover, the 4th class-ized agents, such as organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, formic acid, an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid, a methyl chloride, a methyl bromide, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, a benzyl chloride, p-nitrobenzyl chloride, a benzyl bromide, ethylene chlorohydrine, ethylene bromine HIDORIN, epichlorohydrin, and bromine butane, are mentioned. These neutralizers are independent or are used by two or more sorts of concomitant use systems. a neutralizer (h) -- the (Component c) 100 weight section -- receiving -- the 3 - 200 weight section, and further 5 - 100 weight ***** -- things are desirable.

[0024] Although the polyurethane system resin which is a kind of the ultraviolet absorption nature resin (d) which the polyester polyol (c) which has an ultraviolet absorption radical in this invention is made to react, and is obtained is emulsion-ized Although the compound (f) which contains an ionicity radical as a hydrophilic group is introduced into a molecule in order to give water dispersion power The Nonion nature polar groups, such as anionic polar groups, such as carboxylate, a sulfonate, phosphate, and phosphonate, cationic polar groups other than quarternary ammonium salt, and a ether group, may be introduced if needed.

[0025] Although there is no limit and it can choose from large within the limits suitably especially as the

blending ratio of coal of the ultraviolet absorption nature resin (d) blended into the binder resin (b) of this invention, it is 0.5 - 90 % of the weight most preferably 0.3 to 95% of the weight still more preferably 0.1 to 100% of the weight.

[0026] The polyurethane system resin which is a kind of the ultraviolet absorption nature resin (d) which the polyester polyol (c) which has an ultraviolet absorption radical is made to react, and is obtained is obtained by making the polyol compound (e) of the polyester polyol (c) containing an ultraviolet absorption radical, and others, and the compound (f) containing an ionicity radical urethane-ization-react in an organic solvent by the organic poly isocyanate (g). Emulsion-ization is obtained by distributing the obtained resin solution in water after neutralization with a neutralizer (h). Furthermore, an organic solvent may be removed after emulsion-izing. The approach of emulsion-izing can use a well-known approach.

[0027] As an organic solvent, alcohol (for example, ethanol, isopropanol, n-butanol, etc.), aromatic hydrocarbon (for example, benzene, toluene, a xylene, etc.), aliphatic hydrocarbon (for example, a pentane, a hexane, a heptane, etc.), alicycle group hydrocarbons (for example, cyclohexane etc.), ester (for example, ethyl acetate, n-butyl acetate, etc.), ketones (for example, an acetone, a methyl ethyl ketone, etc.), the ether (for example, diethylether, dioxane, a tetrahydrofuran) etc. can be used, for example. These organic solvents are independent or may be used in two or more sorts of combination.

[0028] At least one sort of well-known additives, such as an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, light stabilizer, a processing stabilizer, an antioxidant, and a compatibilizer, can be further blended with the binder resin (b) of this invention if needed. As an ultraviolet ray absorbent, benzophenones, such as benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol and 5-chloro-2-(2'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, and 2, 4-dihydroxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone, etc. are mentioned, for example. Moreover, the radical which has polymerization nature double bonds, such as a vinyl group, is given to the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, and what was made to carry out the polymerization of this thing, and carried out macromolecule quantification is mentioned. As an anti-oxidant, the Lynn system anti-oxidants, such as organic sulfur system anti-oxidants, such as hindered phenolic antioxidants, such as 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 3, and 5-G tert-butyl-4-3,5-di-t-buthyl-4-hydroxybenzylphosphonate diethylester, dilauryl 3, and 3'-dithio dipropionate, and trialkyl phenyl phosphate, etc. can be mentioned, for example. As light stabilizer, nickel salt system light stabilizer, such as hindered amine light stabilisers, such as screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, and nickel dibutyldithiocarbamate, etc. can be mentioned, for example. As a processing stabilizer, the Lynn system processing stabilizers, such as tris (2, 4-G tert-buthylphenyl) phosphate, etc. can be mentioned, for example. As an antioxidant, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexene, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine etc. can be mentioned, for example. Although especially the loadings of these additives are not restricted, it is usually desirable to use about 0.01 to 20% of the weight to binder resin.

[0029] As resin (i) which has the hydrolysis nature silyl radical which binder resin (b) contains, the acrylic copolymer which copolymerized alkoxysilane radical denaturation polyvinyl alcohol (for example, Kuraray Co., Ltd. R polymer) and a hydrolysis nature silyl radical content polymerization nature partial saturation monomer is mentioned. As a hydrolysis nature silyl radical content polymerization nature partial saturation monomer Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, Vinyl methoxy dimethylsilane, vinyl ethoxy dimethylsilane, vinyl iso butoxy dimethylsilane, Vinyl dimethoxymethylsilane, vinyl diethoxy methylsilane, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, A vinyl diphenyl ethoxy silane, vinyl triphenoxysilane, gamma-(vinyl phenylamino propyl) trimethoxysilane, gamma-(vinylbenzyl aminopropyl) trimethoxysilane, gamma-(vinyl phenylamino propyl) triethoxysilane, gamma-(vinylbenzyl aminopropyl) triethoxysilane, divinyl dimethoxysilane, Divinyl diethoxysilane, a JIBINIRUJI (beta-methoxyethoxy) silane, Vinyl diacetoxymethylsilane, vinyltriacetoxysilane, vinyl screw (dimethylamino) methylsilane, Vinyl methyl dichlorosilane, vinyl dimethyl chlorosilane, vinyl trichlorosilane, Vinyl methylphenyl chlorosilane, allyl compound triethoxysilane, 3-allyl compound aminopropyl trimethoxysilane, Allyl compound diacetoxymethylsilane, allyl compound triacetoxysilane, allyl compound screw (dimethylamino) methylsilane, Allyl compound methyl dichlorosilane, allyl compound dimethyl chlorosilane, allyltrichlorosilane, Methacrylic phenyl dichlorosilane, beta-(meta) acryloxyethyl trimethoxysilane, beta-(meta) acryloxyethyl triethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, gamma-(meta) acryloxypropylmethyl dimethoxysilane, gamma-(meta) acryloxy propylmethyl dichlorosilane, gamma-(meta) acryloxypropyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, etc. can be illustrated.

[0030] Thus, the non-subtlety particle (a), binder resin (b), and ultraviolet absorption nature resin (d) which were obtained are mixed, and the resin constituent for record is prepared. Well-known approaches, such as a gay mixer, KEDIMIRU, a horse mackerel gay mixer, an ultrasonic mixer, and a disk mold mixer with a gear

tooth, can be used for a mixed approach. A mixed ratio is desirable and, for 95 - 60 % of the weight, and binder resin (b), 90 - 30 % of the weight and binder resin (b) are [particle / non-subtlety / (a) / 97 - 40 % of the weight, and binder resin (b)] with 10 - 70 % of the weight about a non-subtlety particle (a) most preferably five to 40% of the weight in a non-subtlety particle (a) still more preferably three to 60% of the weight. If a non-subtlety particle (a) exceeds 97 % of the weight, when the inclination of film formation nature lowering will be seen and it will not fill to 40% of the weight, quick-drying and ink absorptivity fall.

[0031] The coating liquid used for ink absorbing layer formation may blend further the additive for ink jet recordability, such as a known ink fixing agent, a cross linking agent, an anti blocking agent, and a film formation assistant, the preservation stability of a record image, property amelioration of coating liquid, etc. if needed. The resin constituent for record used for ink absorbing layer formation of this invention can be applied to known base materials, such as paper and a plastic film, by the known methods of application, such as a roll coater, an air knife coating machine, a blade coating machine, a rod coating machine, a bar coating machine, a comma coating machine, a GURABIYA coating machine, the silk screen coater method, and a die coat, and the coating machine, an ink absorbing layer can be formed in one [at least] field of a base material, and it can consider as the charge of a recorded material. Especially the thickness of an ink absorbing layer has 5-desirable 20micro further 3-30micro 1-50micro, for example.

[0032]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. In addition, especially, as long as there is no notice, weight section and weight % is taken as solid content conversion. It evaluated as follows about the charge of a recorded material obtained in the example and the example of a comparison.

Hierro: (Lightfastness 1) Y, Magenta:M, cyanogen:C, and the color pattern of black:B were printed in the charge of a recorded material, it was kept for one month to the indoor environment over a south sense windowpane, and the depth of shade before and behind storage was measured with the Macbeth depth-of-shade plan. The average depth-of-shade retention of CMYB considered as more than 85%O, 70 - 85%**, and less than [70%]:x.

(Lightfastness 2) Hierro: -- Y, Magenta:M, cyanogen:C, and the color pattern of black:B were printed in the charge of a recorded material, and it was exposed two times 90 kJ/m by exposure energy:0.35W in the black panel temperature of 65 degrees C of a xenon weather meter, 50% of humidity RH in a tub, and 340nm/m2. Subsequently, the depth of shade before and behind exposure was measured with the Macbeth depth-of-shade plan. The average depth-of-shade retention of CMYB considered as more than 85%O, 70 - 85%**, and less than [70%]:x.

[0033] (Ink drying) After having put PPC copy paper on the printing part after 30 seconds after performing the red which is cyanogen, a Magenta, yellow, blacks, and such color mixture, Green, and blue solid image printing using the following printer, and applying a load (500g/cm2) for 10 seconds, the PPC form was removed and a visual judgment of the change condition of the ink to a copy paper was made on the following criteria.

O : a change of the ink to a copy paper is not accepted at all.

** : A change of ink is accepted slightly.

x : A change of ink is remarkable.

(Printing image quality) The ISO standard image was printed using the following printer, and a visual judgment was made on the following criteria.

O : poor image quality, such as a blot and nonuniformity, is not accepted at all.

** : Poor image quality, such as a blot and nonuniformity, is accepted slightly.

x : Poor image quality, such as a blot and nonuniformity, is remarkable, and a clear image is not obtained. (Glossiness)

Glossiness (85 degrees) was measured using the glossmeter.

O : 60 or more

** : More than 40

x : Less than [40].

[0034] A cooling pipe, (Synthetic example 1 of the polyester polyol (c) which has an ultraviolet absorption radical) the glass flask equipped with nitrogen installation tubing, the thermometer, and the stirrer -- 1 and 1-screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (a trade name "MBEP" --) It added 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of 129.3g, epsilon-caprolactone 170.3g, and Monod n-butyl tin fatty-acid salts made from Otsuka Chemistry. Since it was 0.43% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. this --

a reactant -- the acid number (mgKOH/g) -- one . -- eight -- viscosity -- 2645 -- CP -- /-- 60 -- degree C -- GPC -- analysis -- from -- number average molecular weight -- (MN --) -- 1391 -- weight average molecular weight -- (MW --) -- 1688 -- MW/MN -- 1.213 -- a room temperature -- the liquefied compound (1) was obtained. Moreover, as a result of dissolving compound (1) 10mg in chloroform 50ml, using the quartz cell of 1mm of optical path lengths and measuring an ultraviolet and visible absorption spectrum, as shown in JP,10-265557,A, it turned out that a compound (1) shows sufficiently big absorption in an ultraviolet-rays field.

[0035] (Synthetic example 2 of the polyester polyol (c) which has an ultraviolet absorption radical) The same equipment as the synthetic example 1 was used, and it added 1 and 1-screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (product made from "Trade name MBEP" Otsuka Chemistry) 93.7g, epsilon-caprolactone 206.3g, and 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of Monod n-butyl tin fatty-acid salts. Since it was 0.55% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. As for this reactant, the compound (2) of MN2017, MW2465, and the room temperature solid-state of MW/MN1.222 was obtained from the acid number (mgKOH/g) 2.5, viscosity 987CP / 60 degrees C, and GPC analysis. Moreover, as a result of dissolving compound (2) 10mg in chloroform 50ml, using the quartz cell of 1mm of optical path lengths and measuring an ultraviolet and visible absorption spectrum, as shown in JP,10-265557,A, it turned out that a compound (2) shows sufficiently big absorption in an ultraviolet-rays field.

[0036] (Ultraviolet absorption nature resin -1) The acetone 250 weight section and the isophorone diisocyanate (IPDI) 262.2 weight section are put into the glass flask equipped with a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, and the ultraviolet absorption nature compound 689.77 weight section further obtained in the synthetic example 1 is dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. Temperature up of the temperature of a flask was carried out to 65 degrees C, the reaction was performed for 2 hours, the dimethylol butanoic acid (DMBA) 48.02 weight section was taught, further, the dibutyl tin JIRAU rate 0.30 weight section was taught, and the reaction was continued for 10 hours. The NCO concentration at the time of reaction termination of a prepolymer was 0.452 mmol/g (theoretical NCO concentration 0.44 mmol/g), the number average molecular weight by the gel permeation chromatograph (GPC) was 4400, and weight average molecular weight was 8100. Next, the dimethylamino ethanol 28.66 weight section was added, a part for a carboxylic acid was neutralized, and the acetone solution of a prepolymer was dropped and emulsion-ized in the water 1600 weight section. Then, the acetone of a solvent was removed by reduced pressure and target drainage system ultraviolet absorption nature resin was obtained. The nonvolatile matter concentration of this drainage system ultraviolet absorption nature resin was 40%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 95nm.

[0037] (Ultraviolet absorption nature resin -2) The acetone 250 weight section and the isophorone diisocyanate (IPDI) 53.8 weight section are put into the glass flask equipped with a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, and the ultraviolet absorption nature compound 178.7 weight section further obtained in the synthetic example 1 is dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. Temperature up of the temperature of a flask was carried out to 65 degrees C, the reaction was performed for 2 hours, the N-methyldiethanolamine 17.5 weight section was taught, further, the dibutyl tin JIRAU rate 0.30 weight section was taught, and the reaction was continued for 10 hours. The NCO concentration at the time of reaction termination of a prepolymer was 0.452 mmol/g (theoretical NCO concentration 0.44 mmol/g), the number average molecular weight by the gel permeation chromatograph (GPC) was 4400, and weight average molecular weight was 8100. Next, the acetic-acid 8.84 weight section was added, the amine component was neutralized, and the acetone solution of a prepolymer was dropped and emulsion-ized in the water 600 weight section. Then, the acetone of a solvent was removed by reduced pressure and target drainage system ultraviolet absorption nature resin was obtained. The nonvolatile matter concentration of this drainage system ultraviolet absorption nature resin was 40%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 93nm.

[0038] (Ultraviolet absorption nature resin -3) Except having changed the ultraviolet absorption nature compound to be used into the compound obtained in the synthetic example 2, it compounded like ultraviolet absorption nature resin -1, and target drainage system ultraviolet absorption nature resin was obtained. The nonvolatile matter concentration of this drainage system ultraviolet absorption nature resin was 40%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 82nm.

[0039] (Ultraviolet absorption nature resin -4) The methyl-ethyl-ketone 225 weight section, the dimethylaminoethyl methacrylate 262 weight section, the 1-mercapto -2, the 3-propanediol 13 weight section, and the azobis methyl butyronitrile (Wako Pure Chem make, ABN-E) 1.5 weight section were taught to the glass flask equipped with a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the dropping funnel, the thermometer, and the stirrer, the polymerization was performed at 80 degrees C for 6 hours, and the macro monomer was obtained. The nonvolatile matter of the obtained macro monomer was [25.8 and amine ** (KOHmg/g) of the hydroxyl value (KOHmg/g)] 181 53.2%. Next, the acetone 139.8 weight section, the dibutyl tin JIRAU rate 0.30 weight section, and the isophorone diisocyanate (IPDI) 20.7 weight section are put in, and the ultraviolet absorption nature compound 129.2 weight section and the macro monomer 21.0 weight section which were further obtained in the synthetic example 1 are dropped under nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring. Temperature up of the temperature of a flask was carried out to 75 degrees C, and the reaction was continued for 6 hours. The number average molecular weight by the gel permeation chromatograph (GPC) of the urethane solution at the time of reaction termination was 4000, and weight average molecular weight was 10000. Next, the acetic-acid 9.73 weight section was added to the above-mentioned urethane solution 217.4 weight section, and the 4th class-ization was performed, and the tertiary amine section was dropped into the water 507 weight section, and was emulsion-ized. Then, the methyl ethyl ketone of a solvent was removed by reduced pressure, and the target ultraviolet absorption nature resin emulsion was obtained. The nonvolatile matter concentration of this ultraviolet absorption nature resin emulsion was 35%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 90nm.

[0040] (Ultraviolet absorption nature resin -5) Except having changed the ultraviolet absorption nature compound to be used into the compound obtained in the synthetic example 2, it compounded like ultraviolet absorption nature resin -4, and the target ultraviolet absorption nature resin emulsion was obtained. The nonvolatile matter concentration of this ultraviolet absorption nature resin emulsion was 35%, and the mean particle diameter by the light-scattering particle diameter measuring device (the product made from the Otsuka electron, ELS-800) was 82nm.

[0041] As (binder resin -1), anionic drainage system polyurethane emulsion NeoRez R-960 (product made from ABISHIA, Inc.) was used.

As (binder resin -2), cationic drainage system polyurethane emulsion F-8559D (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make) was used.

(Binder resin -3) The azobisobutironitoriru1.23 weight section was added, and it dissolved in the 2l. reaction container equipped with an agitator, a reflux condenser, a dropping funnel, nitrogen installation tubing, and a thermometer, putting in and stirring the IPA(isopropyl alcohol) 219 weight section, and warmed at 80 degrees C. As a copolymerization component, the 3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane (Nippon Unicar make, A-174) 4.93 weight section, the diethylaminoethyl methacrylate 49.3 weight section, the MMA96.16 weight section, and BA(butyl acrylate) 96.24 weight section were mixed, and it was dropped at the reaction container over about 4 hours using the dropping funnel. The azobisobutironitoriru0.25 weight section was dissolved in the IPA25 weight section as an additional catalyst after dropping termination, it was dropped at the reaction container, and the reaction was held for further 2 hours. After polymerization termination, continuing stirring, the acetic-acid 16 weight section was added to the reaction container, and over about 2 hours, the water 705 weight section was dropped at the reaction container, and was emulsion-ized. IPA was evaporated after emulsion-izing using the rotary evaporator, and the cationic acrylic copolymer f-3 was obtained. The solid content of this resin constituent was 40 % of the weight. As (binder resin -4), 30% water solution of polyvinyl alcohol PVA-405 (Kuraray Co., Ltd. make) was used.

[0042] (Example 1) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 1 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), spherical colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, ST-20, solid content of 20%, particle size of 15nm) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -1) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -1) by the ratio of the 90 sections was used.

[0043] (Example 2) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 2 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -2) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -2) by the ratio of the 90 sections was used.

[0044] (Example 3) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 3 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -3) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -2) by the ratio of the 90 sections was used.

[0045] (Example 4) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 4 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, solid content of 19%, particle size of 15nm) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -2) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -3) by the ratio of the 90 sections was used.

[0046] (Example 5) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 5 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -2) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -4) by the ratio of the 90 sections was used.

[0047] (Example 6) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 6 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -2) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -5) by the ratio of the 90 sections was used.

[0048] (Example 7) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 7 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -3) with the ten sections for (ultraviolet absorption nature resin -5) by the ratio of the 90 sections was used.

[0049] (Example 1 of a comparison) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 8 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), spherical colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, ST-20, 20% of solid content) was used. (Binder resin -1) was used as binder resin (b).

[0050] (Example 2 of a comparison) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 9 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. (Binder resin -2) was used as binder resin (b).

[0051] (Example 3 of a comparison) Binder resin (b) 100 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 400 section, ion exchange water was added and the coating liquid 10 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. (Binder resin -4) was used as binder resin (b).

[0052] (Example 4 of a comparison) Binder resin (b) 400 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 100 section, ion exchange water was added and the coating liquid 11 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin, what blended (binder resin -2) with the 40 sections for (ultraviolet absorption nature resin -2) by the ratio of the 360 sections was used.

[0053] (Example 5 of a comparison) Binder resin (b) 400 section combination was carried out to the non-subtlety (particle a) 100 section, ion exchange water was added and the coating liquid 12 of the resin constituent for record was obtained so that the solid content concentration of coating liquid might become 20%. As a non-subtlety particle (a), cationic colloidal silica (the product made from Nissan Chemistry, the Snow tex AK, 19% of solid content) was used. As binder resin (b), what blended (binder resin -2) with the 40 sections for (ultraviolet absorption nature resin -4) by the ratio of the 360 sections was used.

[0054] The coating liquid of the resin constituent for record obtained in the example and the example of a comparison was applied so that it might be set to 45micro by desiccation coverage, and the ink absorbing layer was formed on base material:art paper (NK HOWAI tone gross 180.0) with a thickness of 190 micrometers. It printed by the Epson printer (Epson PM800C) in the obtained charge of a recorded material. The assessment result of the charge of a recorded material is shown in a table 1.

[0055]

[A table 1]

表 1

実施例	記録用樹脂組成物	耐光性 1	耐光性 2	インク乾燥性	印刷画質	光沢
実施例 1	塗布液 1	○	○	○	○	○
実施例 2	塗布液 2	○	○	○	○	○
実施例 3	塗布液 3	○	○	○	○	○
実施例 4	塗布液 4	○	○	○	○	○
実施例 5	塗布液 5	○	○	○	○	○
実施例 6	塗布液 6	○	○	○	○	○
実施例 7	塗布液 7	○	○	○	○	○
比較例 1	塗布液 8	×	×	○	○	○
比較例 2	塗布液 9	×	×	○	○	○
比較例 3	塗布液 10	×	×	○	△	○
比較例 4	塗布液 11	○	○	×	×	○
比較例 5	塗布液 12	○	○	×	×	○

[0056] The memorized ingredient created from the resin constituent for record of this invention has glossiness, ink absorptivity, and good image quality, and since it has the outstanding lightfastness, the charge of a recorded material using the resin constituent for record and this which are excellent in preservation stability can be offered so that clearly from an example. Moreover, since the examples 3 and 7 which used the binder resin 3 which is resin which hydrolysis-nature-silyl-machine-** do not almost have a powder omission phenomenon when cutting out a record ingredient, they are understood that the paint film on-the-strength amelioration effectiveness is high.

[0057]

[Effect of the Invention] According to this invention, glossiness, ink absorptivity, and image quality are good, and the resin constituent for record for forming the ink absorbing layer which has the preservation stability which was excellent in lightfastness etc., and the charge of a recorded material using this can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-187344
(P2002-187344A)

(43) 公開日 平成14年7月2日 (2002. 7. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 G 18/42	Z 2 H 0 8 6
C 0 8 G 18/42		18/66	D 4 J 0 0 2
18/66		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 4
C 0 8 K 3/00		C 0 8 L 75/06	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-385797 (P2000-385797)

(22) 出願日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 隅田 克彦

兵庫県姫路市余部区上余部500-433

(72) 発明者 井神 清隆

兵庫県高砂市北脇町北脇32-68

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用樹脂組成物及びこれを用いた被記録材料

(57) 【要約】

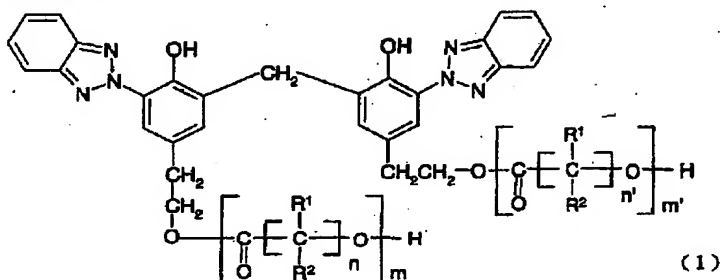
【課題】 光沢性、インク吸収性、画質が良好であり、耐光性など優れた保存安定性を有するインク受容層を形成するための記録用樹脂組成物及びこれを用いた被記録材料を提供すること。

【解決手段】 基材上にインク受容層を形成するための記録用樹脂組成物において、該記録用樹脂組成物が少なくとも無機微粒子 (a) 97~40重量%及びバインダー樹脂 (b) 3~60重量% (ここで (a) と (b) の合計は100重量%) からなり、該バインダー樹脂

(b) が紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール (c) とその他の必要に応じて用いられるポリオール化合物 (e)、及びイオン性基を含有する化合物 (f) を有機ポリイソシアネート (g) により、有機溶媒中でウレタン化反応させ、得られた樹脂溶液を中和剤 (h) により中和後、水に分散することによりエマルション化した紫外線吸収性樹脂 (d) を含有していることを特徴とするインクジェット記録用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上にインク受容層を形成するための記録用樹脂組成物において、該記録用樹脂組成物が少なくとも無機微粒子（a）97～40重量%及びバインダー樹脂（b）3～60重量%（ここで（a）と（b）の合計は100重量%）からなり、該バインダー樹脂（b）が紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール（c）、その他の必要に応じて用いられるポリオール化合物（e）、及びイオン性基を含有する化合物（f）を*



（R¹及びR²は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、nおよびn'は4～8の整数、mおよびm'は1～20の整数であり、mn個及びm'n'個のR¹、R²は同一または異なっているもよい。）

【請求項3】紫外線吸収性樹脂（d）が、エマルジョン化した後に有機溶媒を除去することにより得られる樹脂である請求項1又は2記載のインクジェット記録用樹脂組成物。

【請求項4】イオン性基を含有する化合物（f）が、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物である請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用樹脂組成物。

【請求項5】イオン性基を含有する化合物（f）がアルキルジアルカノールアミン化合物である請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用樹脂組成物。

【請求項6】イオン性基を含有する化合物（f）が、側鎖に第3級及び／または第4級窒素原子、末端に2個以上の水酸基を有するマクロモノマーである請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用樹脂組成物。

【請求項7】無機微粒子（a）が、コロイダルシリカである請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録用樹脂組成物。

【請求項8】バインダー樹脂（b）が、加水分解性シリル基を有する樹脂（i）を含有している請求項1～7のいずれかに記載インクジェットの記録用樹脂組成物。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載のインクジェット記録用樹脂組成物を用いてなる被記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録に適する記録用樹脂組成物およびこれを用いた被記録媒体に関するものである。

*有機ポリイソシアネート（g）により、有機溶媒中でウレタン化反応させ、得られた樹脂溶液を中和剤（h）により中和後、水に分散することによりエマルジョン化した紫外線吸収性樹脂（d）を含有していることを特徴とするインクジェット記録用樹脂組成物。

【請求項2】紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール（c）が、一般式（1）で表される請求項1記載のインクジェット記録用樹脂組成物。

【化1】

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速低騒音、多色化が容易であり、現像や定着工程が不要であるなどの特徴があり、各種画像の記録装置として、情報機器からの画像出力をはじめ、各種の用途において急速に普及している。さらに、カラーインクジェット方式により形成される画像は、製版方式による印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には、フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。記録の高速化、高精細化、フルカラー化など感度の記録特性の向上に伴って、記録装置の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。それに伴い、画像記録品位はもちろんのこと、画像保存性（耐光性、耐水性、耐湿性など）に関する要求は次第に高く、厳しくなる一方である。特に、耐光性に関しての改良が望まれている。したがって、これらの要求特性を完全に確保することが今やインクジェット被記録材料の必須条件になっているのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光沢性、インク吸収性、画質が良好であり、耐光性など優れた保存安定性を有するインク受容層を形成するための記録用樹脂組成物及びこれを用いた被記録材料を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、インクジェット記録用樹脂組成物において、紫外線吸収基を有するポリエス

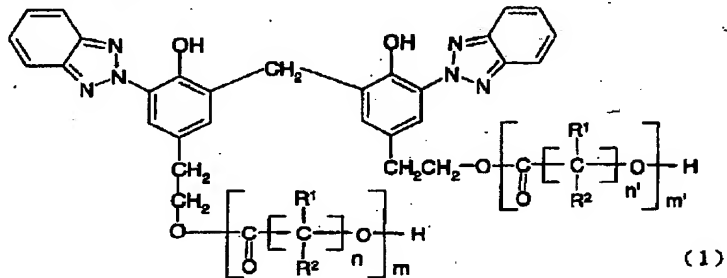
テルポリオールをウレタン反応化させて得られる特定の紫外線吸収性樹脂を含有するバインダー樹脂を含む記録用樹脂組成物を用い基材上にインク受容層を形成した被記録材料がかかる課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、基材上にインク受容層を形成するための記録用樹脂組成物において、該記録用樹脂組成物が少なくとも無機微粒子(a) 97~40重量%及びバインダー樹脂(b) 3~60重量%(ここで(a)と(b)の合計は100重量%)からなり、該バインダー樹脂(b)が紫外線吸収基を含有するポリエス

テルポリオール(c)とその他の必要に応じて用いられ*

【0006】

【化2】



(R¹及びR²は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、nおよびn'は4~8の整数、mおよびm'は1~20の整数であり、mn個及びm'n'個のR¹、R²は同一または異なってもよい。)

【0007】本発明は、前記発明において、紫外線吸収性樹脂(d)が、エマルジョン化した後に有機溶媒を除去することにより得られる樹脂であるインクジェット記録用樹脂組成物。また、前記発明において、イオン性基を含有する化合物(f)が、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物であるインクジェット記録用樹脂組成物を提供する。イオン性基を含有する化合物(f)がアルキルジアルカノールアミン化合物である前記発明のインクジェット記録用樹脂組成物を提供する。イオン性基を含有する化合物(f)が、側鎖に第3級及び/または第4級窒素原子、末端に2個以上の水酸基を有するマクロモノマーである前記発明のインクジェット記録用樹脂組成物を提供する。

【0008】前記発明において、無機微粒子(a)が、コロイダルシリカであるインクジェット記録用樹脂組成物を提供する。また、前記発明において、バインダー樹脂(b)が、加水分解性シリル基を有する樹脂(i)を含有しているインクジェット記録用樹脂組成物を提供する。更に、本発明は前記発明のいずれかのインクジェット記録用樹脂組成物を用いてなる被記録材料を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下更に本発明を詳細に説明する。本発明の被記録媒体は、基材上にインク受容層が形成された構成である。基材として使用できるものとして

は、紙やプラスチックフィルム等の既知の基材が挙げられる。

【0010】次に、インク受容層の形成に使用するインクジェット記録用樹脂組成物について説明する。無機微粒子(a)としては、例えば、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。好ましくはシリカであり、特に好ましくはコロイダルシリカである。具体的には、水分散タイプのシリカゾルやオルガノシリカゾルである。インク受容層の光沢や透明性のためには、小粒径のものが好ましい。例えば、3~300nm、更には5~50nmの範囲が好ましい。無機粒子の形状は、球状、平板状、柱状、数珠状のいずれであってもよい。

【0011】バインダー樹脂(b)として使用できるものとしては、例えば、天然高分子又はその誘導体(澱粉、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、カゼインなど)、セルロース誘導体(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど)、ビニルアルコール系重合体(ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体カルボキシル基変性など変性ポリビニルアルコールなど)、エチレン系重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体など)、酢酸ビニル系重合体(ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)、ポリアルキレンオキシサイド(ポリエチレンオキシサイド、エチレンオキシサイド-プロピレンオキシサイドブロック共重合体など)、スチレン系重合体(スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-

(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)、アクリル系重合体〔(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステルー(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステルー窒素含有化合物(ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど)〕、ポリウレタン系重合体、ポリエステル系重合体、塩化ビニル系共重合体などが挙げられる。これらは、単独でも複数組み合わせ使用することも可能であり、バインダーとしての機能を満たす樹脂であれば制限なく利用できる。

【0012】バインダー樹脂(b)は、樹脂をエマルジョン化したものがインク受容層のインク吸収性が向上できるといって好ましく使用できる。エマルジョンを形成でき、かつバインダーとしての機能を満たす樹脂であれば制限なく利用できる。そのような樹脂としては例えば、アクリル系重合体、スチレン系共重合体、ポリウレタン系重合体、塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体などを挙げることができ、1種を、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】バインダー樹脂(b)の重量平均分子量は特に制限されないが1000以上であることが好ましい。上記バインダー樹脂(b)により形成されるエマルジョンの好ましい平均粒子径としては、20~200nm*

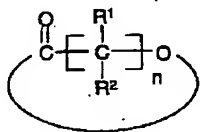
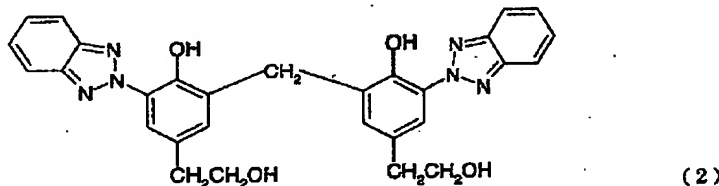
*m、より好ましくは30~100nmである。粒子径が200nmよりも大きいと透明性、光沢性が低下する。また20nmよりも小さいとインク受容層のインク吸収性が低下する。また、上述したバインダー樹脂(b)の中でも、後述する紫外線吸収基など機能性基含有成分を比較的容易に導入でき、バインダー適性も良好であることからポリウレタン系重合体が好ましい樹脂として挙げられる。

【0014】バインダー樹脂(b)が含有する紫外線吸収性樹脂(d)について説明する。バインダー樹脂に耐光性(紫外線に対する耐久性)を向上させるために使用する紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(c)としては、前記式(1)で示される化合物を有効成分とする紫外線吸収剤を使用するのがよい。式(1)で表される紫外線吸収性化合物としては、m及びm'の値が上記の範囲内にある限り特に制限がなく使用することができる。

【0015】式(1)で表される紫外線吸収基含有化合物の製造方法としては、下記式(2)で表されるアルコールに下記式(3)で表されるラクトン類を開環付加重合させて得るものである。

【0016】

【化3】



(R¹及びR²は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基、nは4~8の整数である。)

【0017】前記式(2)で表わされるアルコールは、ビス[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタンである。このアルコールは、合成物や市販品を用いることができる。前記式(3)で表されるラクトン類としてはε-カプロラクトン、トリメチル-ε-カプロラクトン、モノメチル-ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

【0018】前記式(2)で表されるアルコールへの前記式(3)で表されるラクトン類を開環付加重合させる場合に用いる触媒としてはテトラエチルチタネート、テ

トラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸第一スズ、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、モノ-*n*-ブチル錫脂肪酸塩等の有機錫化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一錫等のハロゲン化第一錫等が挙げられる。

【0019】触媒の使用量は仕込み原料に対して0.1~10000ppm、好ましくは1~5000ppmである。触媒の使用量が0.1ppm未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に10000ppm以上では開環反応時間は早くなるが、得られた化合物を用いた合成樹脂の耐久性、耐水性などの物性が悪くなるのでいずれも好ましくない。反応温度は90~

240℃、好ましくは100～220℃である。反応温度が90℃未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に、240℃以上では開環付加重合したポリラクトンの解重合反応が生じるので、いずれも好ましくない。また、反応中は窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中で合成することが製品の色相等により結果を与える。このようにして本発明の紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(c) (以下、成分(c)と略称することもある。)が合成される。

【0020】本発明に係わる、その他のポリオール化合物(e) (以下、化合物(e)と略称することもある。)としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリルポリオール、ポリアルキルポリオール、ポリアルキレンポリオール等が挙げられる。これらのポリオール成分を含有する化合物は、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。化合物(e)は、成分(c)100重量部に対して0～200重量部、更には0～100重量部加えることが好ましい。

【0021】本発明に係わるイオン性基を含有する化合物(f) (以下、化合物(f)と略称することもある。)としては、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物[ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等]、アルキルアルカノールアミン化合物[N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミンを開始剤としたラクトン付加物等]、側鎖に第3級及び/または第4級窒素原子及び末端に2個以上の水酸基を有するマクロモノマー[ジメチルアミノエチルメタクリレート、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールの存在下、メチルエチルケトン等の有機溶媒中でラジカル重合することにより得られるマクロモノマー等]が挙げられる。化合物(f)は成分(c)100重量部に対して3～200重量部、更には5～100重量部加えることが好ましい。

【0022】本発明に係わる有機ポリイソシアネート(g)としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ポリイソシアネートは、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらのポリイソシアネートは、耐光性を考慮するとヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。有機ポリイソシアネート(g)は、成分(c)100重量部に対して3～200重量部、更には5～100重量部加えることが好ましい。

10

20

30

40

50

ソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ポリイソシアネートは、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらのポリイソシアネートは、耐光性を考慮するとヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。有機ポリイソシアネート(g)は、成分(c)100重量部に対して3～200重量部、更には5～100重量部加えることが好ましい。

【0023】本発明の中和剤(h)としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、加熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機酸、塩化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化ベンジル、p-ニトロベンジルクロライド、臭化ベンジル、エチレンクロロヒドリン、エチレンブROMヒドリン、エピクロロヒドリン、ブROMブタン等の4級化剤が挙げられる。これらの中和剤は、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。中和剤(h)は、成分(c)100重量部に対して3～200重量部、更には5～100重量部加えることが好ましい。

【0024】本発明における紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(c)を反応させて得られる紫外線吸収性樹脂(d)の一種であるポリウレタン系樹脂はエマルション化されるが、水分散能を持たせるために、親水基としてイオン性基を含有する化合物(f)を分子中に導入しているが、必要に応じて、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩以外のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

【0025】本発明のバインダー樹脂(b)中に配合される紫外線吸収性樹脂(d)の配合割合としては、特に制限がなく広い範囲内から適宜選択できるが、好ましくは、0.1~100重量%、更に好ましくは0.3~95重量%、最も好ましくは0.5~90重量%である。

【0026】紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(c)を反応させて得られる紫外線吸収性樹脂

(d)の一種であるポリウレタン系樹脂は、紫外線吸収基を含有するポリエステルポリオール(c)とその他のポリオール化合物(e)とイオン性基を含有する化合物(f)を有機ポリイソシアネート(g)により、有機溶媒中でウレタン化反応させることにより得られる。エマルジョン化は、得られた樹脂溶液を中和剤(h)により中和後、水に分散することにより得られる。さらに、エマルジョン化した後で有機溶剤を除去してもよい。エマルジョン化の方法は公知の方法を用いることができる。

【0027】有機溶剤としては、例えば、アルコール(例えば、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなど)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、脂肪族炭化水素(例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなど)、脂環族炭化水素(例えば、シクロヘキサンなど)、エステル(例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなど)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、などを用いることができる。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上の組み合わせで使用してもよい。

【0028】本発明のバインダー樹脂(b)には、更に必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の公知の添加剤の少なくとも1種を配合することができる。紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類や2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン等が挙げられる。また、上記紫外線吸収剤にビニル基等の重合性二重結合を有する基を付与し、このものを重合させて高分子量化したものも挙げられる。酸化防止剤としては、例えば1, 6-ヘキサジオールビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3, 3'-ジチオジプロピオネート等の有機イオウ系酸化防止剤、トリアルキルフェニルホスフェート等のリン系酸化防止剤等を挙げることができる。光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダード

アミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。加工安定剤としては、例えばトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げることができる。老化防止剤としては、例えば1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキセン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。これら添加剤の配合量は特に制限されないが、通常、バインダー樹脂に対して0.01~20重量%程度用いることが好ましい。

【0029】バインダー樹脂(b)が含有する加水分解性シリル基を有する樹脂(i)としては、アルコキシシラン基変性ポリビニルアルコール(例えば、クラレ(株)Rポリマー)、加水分解性シリル基含有重合性不飽和単量体を共重合したアクリル系共重合体などが挙げられる。加水分解性シリル基含有重合性不飽和単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、γ-(ビニルフェニルアミノプロピル)トリメトキシシラン、γ-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリメトキシシラン、γ-(ビニルフェニルアミノプロピル)トリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルジアセトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタクリルフェニルジクロロシラン、β-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、β-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シランなどが例示できる。

【0030】このようにして得られた無機微粒子(a)とバインダー樹脂(b)及び紫外線吸収性樹脂(d)を

混合して、記録用樹脂組成物を調製する。混合方法は、ホモミクサー、ケディミル、アジホモミクサー、超音波ミクサー、歯付き円板型ミクサーなどの公知の方法を使用することができる。混合の比率は、好ましくは無機微粒子(a)を97~40重量%とバインダー樹脂(b)が3~60重量%、更に好ましくは無機微粒子(a)を95~60重量%とバインダー樹脂(b)が5~40重量%、最も好ましくは、無機微粒子(a)を90~30重量%とバインダー樹脂(b)が10~70重量%とである。無機微粒子(a)が97重量%を超えると造膜性低下の傾向が見られ、40重量%に満たない場合は速乾性やインク吸収性が低下する。

【0031】インク受容層形成に使用する塗布液は、既知のインク定着剤、架橋剤、アンチブロッキング剤、造膜助剤などインクジェット記録性、記録画像の保存安定性、塗布液の特性改良等のための添加剤を必要に応じて、さらに配合してもよい。本発明のインク受容層形成に使用する記録用樹脂組成物を、紙やプラスチックフィルム等の既知の基材にロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビヤコーター、シルクスクリーンコータ法、ダイコートなど既知の塗布方法、コーターで塗布し、基材の少なくとも一方の面にインク受容層を形成して、被記録材料とすることができる。インク受容層の厚さは、例えば1~50 μ 、更には3~30 μ 、特に5~20 μ が好ましい。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、重量部、重量%は固形分換算とする。実施例および比較例で得られた被記録材料について以下のように評価した。

(耐光性1)

イエロ：Y、マゼンタ：M、シアン：C、ブラック：Bのカラーパターンを被記録材料に印刷し、南向き窓ガラス越しの室内環境に1ヶ月間保管し、保管前後の色濃度をマクベス色濃度計で測定した。CMYBの平均色濃度保持率が85%以上○、70~85%：△、70%未満：×とした。

(耐光性2)

イエロ：Y、マゼンタ：M、シアン：C、ブラック：Bのカラーパターンを被記録材料に印刷し、キセノンウエザーメーターのブラックパネル温度65℃、槽内湿度50%RH、340nmにおける照射エネルギー：0.35W/m²で90kJ/m²暴露した。次いで、暴露前後の色濃度をマクベス色濃度計で測定した。CMYBの平均色濃度保持率が85%以上○、70~85%：△、70%未満：×とした。

【0033】(インク乾燥性)

下記プリンタを用いてシアン、マゼンタ、イエロー、ブ

ラック及びこれらの混色であるレッド、グリーン、ブルーのベタ画像印刷を行なった後、30秒後に印字部分にPPCコピー紙を載せ、荷重(500g/cm²)を10秒間かけた後、PPC用紙を剥がし、下記の基準でコピー用紙へのインクの移り具合を目視判断した。

○：コピー用紙へのインクの移りがまったく認められない。

△：僅かにインクの移りが認められる。

×：インクの移りが著しい。

(印刷画質)

下記プリンタを用いてISO標準画像を印刷し、下記の基準で目視判断した。

○：にじみやムラ等の画質不良がまったく認められない。

△：僅かににじみやムラなどの画質不良が認められる。

×：にじみやムラ等の画質不良が著しく、明確な画像が得られない。

(光沢度)

光沢度(85°)は光沢度計を用いて測定した。

○：60以上。

△：40以上。

×：40以下。

【0034】(紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(c)の合成例1)冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、1, 1-ビス-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製)129.3g、 ϵ -カプロラクトン170.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三共有機合成(株)製)50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中の ϵ -カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.43%であったので反応を終了させた。この反応物は、酸価(mg KOH/g)1.8、粘度2645CP/60℃、GPC分析から数平均分子量(MN)1391、重量平均分子量(MW)1688、MW/MN1.213の室温液状の化合物(1)が得られた。また、化合物(1)10mgをクロロホルム50mlに溶解し、光路長1mmの石英セルを使用して、紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、特開平10-265557号公報に示されるように化合物(1)は紫外線領域で充分大きな吸収を示すことが解った。

【0035】(紫外線吸収基を有するポリエステルポリオール(c)の合成例2)合成例1と同様な装置を使用し、1, 1-ビス-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製)93.7g、 ϵ -カプロラクトン206.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三

共有機合成(株)製) 50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中のε-カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.55%であったので反応を終了させた。この反応物は、酸価(mg KOH/g) 2.5、粘度987CP/60℃、GPC分析からMN2017、MW2465、MW/MN1.222の室温固体の化合物(2)が得られた。また、化合物(2) 10mgをクロロホルム50mlに溶解し、光路長1mmの石英セルを使用して、紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、特開平10-265557号公報に示されるように化合物(2)は紫外線領域で充分大きな吸収を示すことが解った。

【0036】(紫外線吸収性樹脂-1)冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン250重量部、イソホロンジイソシアネート(IPDI)262.2重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得られた紫外線吸収性化合物689.77重量部を滴下する。フラスコの温度を65℃に昇温し、2時間反応を行い、ジメチロールブタン酸(DMBA)48.02重量部を仕込み、さらに、ジブチル錫ジラウレート0.30重量部を仕込んで、10時間反応を継続した。ブレポリマーの反応終了時のNCI濃度は、0.452mmol/g(理論NCI濃度0.44mmol/g)で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による数平均分子量は、4400、重量平均分子量は8100であった。次に、ジメチルアミノエタノール28.66重量部を加えて、カルボン酸分を中和し、水1600重量部中にブレポリマーのアセトン溶液を滴下し、エマルジョン化した。その後、溶媒のアセトンを減圧で除去し、目的の水系紫外線吸収性樹脂を得た。この水系紫外線吸収性樹脂の不揮発分濃度は40%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は95nmであった。

【0037】(紫外線吸収性樹脂-2)冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン250重量部、イソホロンジイソシアネート(IPDI)53.8重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得られた紫外線吸収性化合物178.7重量部を滴下する。フラスコの温度を65℃に昇温し、2時間反応を行い、N-メチルジエタノールアミン17.5重量部を仕込み、さらに、ジブチル錫ジラウレート0.30重量部を仕込んで、10時間反応を継続した。ブレポリマーの反応終了時のNCI濃度は、0.452mmol/g(理論NCI濃度0.44mmol/g)で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による数平均分子量は4400、重量平均分子量は8100であった。次に、酢酸8.84重量部を加えて、アミン成分を中和し、水600重量部中にブレポリマーのアセトン溶液を滴下し、エマルジョン化した。その後、溶媒のアセトンを減圧で除去し、目的の水系紫外線吸収性樹脂

を得た。この水系紫外線吸収性樹脂の不揮発分濃度は40%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は93nmであった。

【0038】(紫外線吸収性樹脂-3)使用する紫外線吸収性化合物を合成例2で得られた化合物に変えた以外は、紫外線吸収性樹脂-1と同様に合成を行い、目的の水系紫外線吸収性樹脂を得た。この水系紫外線吸収性樹脂の不揮発分濃度は40%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は82nmであった。

【0039】(紫外線吸収性樹脂-4)冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにメチルエチルケトン225重量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート262重量部、1-メルカプト-2,3-エポキシプロパンジオール13重量部、アゾビスメチルブチロニトリル(和光純薬製、ABN-E)1.5重量部を仕込み、80℃で6時間重合を行い、マクロモノマーを得た。得られたマクロモノマーの不揮発分は53.2%、水酸基価(KOHmg/g)は25.8、アミン価(KOHmg/g)は181であった。つぎに、アセトン139.8重量部、ジブチル錫ジラウレート0.30重量部、イソホロンジイソシアネート(IPDI)20.7重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、さらに合成例1で得られた紫外線吸収性化合物129.2重量部とマクロモノマー21.0重量部を滴下する。フラスコの温度を75℃に昇温し、6時間反応を継続した。反応終了時のウレタン溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による数平均分子量は4000、重量平均分子量は10000であった。次に、上記のウレタン溶液217.4重量部に酢酸9.73重量部を加えて、第3級アミン部を4級化を行い、水507重量部中に滴下し、エマルジョン化した。その後、溶媒のメチルエチルケトンを減圧で除去し、目的の紫外線吸収性樹脂エマルジョンを得た。この紫外線吸収性樹脂エマルジョンの不揮発分濃度は35%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は90nmであった。

【0040】(紫外線吸収性樹脂-5)使用する紫外線吸収性化合物を合成例2で得られた化合物に変えた以外は、紫外線吸収性樹脂-4と同様に合成を行い、目的の紫外線吸収性樹脂エマルジョンを得た。この紫外線吸収性樹脂エマルジョンの不揮発分濃度は35%で、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による平均粒子径は82nmであった。

【0041】(バインダー樹脂-1)として、アニオン性水系ポリウレタンエマルジョンNeoRez R-960(アビシア株式会社製)を使用した。

(バインダー樹脂-2)として、カチオン性水系ポリウレタンエマルジョンF-8559D(第一工業製薬株式会社製)を使用した。

(バインダー樹脂-3)攪拌機、還流冷却器、滴下ロー

ト、窒素導入管及び温度計を備えた2リットルの反応容器に、IPA（イソプロピルアルコール）219重量部を入れ、攪拌しながらAIBN1.23重量部を加えて溶解し、80℃に加熱した。共重合成分として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、A-174）4.93重量部、ジエチルアミノエチルメタアクリレート49.3重量部、MMA96.16重量部、BA（ブチルアクリレート）96.24重量部を混合し、滴下ロートを用いて約4時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、追加触媒としてAIBN0.25重量部をIPA25重量部に溶解して、反応容器に滴下し、さらに2時間反応を保持した。重合終了後、攪拌を続けながら、酢酸16重量部を反応容器に加え、水705重量部を約2時間かけて反応容器に滴下し、エマルション化した。エマルション化後、ロータリーエバポレーターを用いてIPAを蒸発させ、カチオン性のアクリル共重合体f-3を得た。この樹脂組成物の固形分は40重量%であった。（バインダー樹脂-4）として、ポリビニルアルコールPVA-405（クラレ株式会社製）の30%水溶液を使用した。

【0042】（実施例1）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液1を得た。無機微粒子（a）として、球状コロイダルシリカ（日産化学（株）製、ST-20、固形分20%、粒径15nm）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-1）を10部と（バインダー樹脂-1）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0043】（実施例2）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液2を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-2）を10部と（バインダー樹脂-2）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0044】（実施例3）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液3を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-2）を10部と（バインダー樹脂-3）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0045】（実施例4）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて

記録用樹脂組成物の塗布液4を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%、粒径15nm）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-3）を10部と（バインダー樹脂-2）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0046】（実施例5）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液5を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-4）を10部と（バインダー樹脂-2）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0047】（実施例6）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液6を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-5）を10部と（バインダー樹脂-2）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0048】（実施例7）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液7を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（紫外線吸収性樹脂-5）を10部と（バインダー樹脂-3）を90部の比率で配合したものをを使用した。

【0049】（比較例1）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液8を得た。無機微粒子（a）として、球状コロイダルシリカ（日産化学（株）製、ST-20、固形分20%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（バインダー樹脂-1）を使用した。

【0050】（比較例2）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液9を得た。無機微粒子（a）として、カチオン性コロイダルシリカ（日産化学（株）製、スノーテックスAK、固形分19%）を使用した。バインダー樹脂（b）として、（バインダー樹脂-2）を使用した。

【0051】（比較例3）無機微粒子（a）400部に対してバインダー樹脂（b）100部配合し、塗布液の

固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液10を得た。無機微粒子(a)として、カチオン性コロイダルシリカ(日産化学(株)製、スノーテックスAK、固形分19%)を使用した。バインダー樹脂(b)として、(バインダー樹脂-4)を使用した。

【0052】(比較例4)無機微粒子(a)100部に対してバインダー樹脂(b)400部配合し、塗布液の固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液11を得た。無機微粒子(a)として、カチオン性コロイダルシリカ(日産化学(株)製、スノーテックスAK、固形分19%)を使用した。バインダー樹脂として、(紫外線吸収性樹脂-2)を40部と(バインダー樹脂-2)を360部の比率で配合したものを使用した。

【0053】(比較例5)無機微粒子(a)100部に対してバインダー樹脂(b)400部配合し、塗布液の*

表1

実施例	記録用樹脂組成物	耐光性1	耐光性2	インク乾燥性	印刷画質	光沢
実施例1	塗布液1	○	○	○	○	○
実施例2	塗布液2	○	○	○	○	○
実施例3	塗布液3	○	○	○	○	○
実施例4	塗布液4	○	○	○	○	○
実施例5	塗布液5	○	○	○	○	○
実施例6	塗布液6	○	○	○	○	○
実施例7	塗布液7	○	○	○	○	○
比較例1	塗布液8	×	×	○	○	○
比較例2	塗布液9	×	×	○	○	○
比較例3	塗布液10	×	×	○	△	○
比較例4	塗布液11	○	○	×	×	○
比較例5	塗布液12	○	○	×	×	○

【0056】実施例から明らかなように、本発明の記録用樹脂組成物から作成した被記録材料は、光沢性、インク吸収性、画質が良好であり、優れた耐光性を有するので、保存安定性に優れた記録用樹脂組成物及びこれを用いた被記録材料を提供できる。また、加水分解性シリル基有する樹脂であるバインダー樹脂3を使用した実施例3及び7は、記録材料を裁断するときの粉落ち現象がほ*

* 固形分濃度が20%になるようにイオン交換水を加えて記録用樹脂組成物の塗布液12を得た。無機微粒子(a)として、カチオン性コロイダルシリカ(日産化学(株)製、スノーテックスAK、固形分19%)を使用した。バインダー樹脂(b)として、(紫外線吸収性樹脂-4)を40部と(バインダー樹脂-2)を360部の比率で配合したものを使用した。

【0054】実施例及び比較例で得られた記録用樹脂組成物の塗布液を乾燥塗布量で45μmになるように塗布してインク受容層を厚さ190μmの基材：アート紙(NKホワイトニングロス 180.0)上に形成した。得られた被記録材料にエプソンプリンター(エプソンPM800C)で印刷した。被記録材料の評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

※とんどないので、塗膜強度改良効果が高いことがわかる。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、光沢性、インク吸収性、画質が良好であり、耐光性など優れた保存安定性を有するインク受容層を形成するための記録用樹脂組成物及びこれを用いた被記録材料が提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08L 75/06
101/10
C09D 5/02
5/32
175/04

識別記号

F I

C08L 101/10
C09D 5/02
5/32
175/04
B41J 3/04

ターマコード(参考)

101Y

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC06
2H086 BA15 BA33 BA34
4J002 AB021 AB041 AB051 AD011
AD021 BB061 BB101 BB221
BC041 BD031 BE021 BF021
BG041 BG051 BG071 BQ001
CF001 CH021 CK021 CK031
DE146 DE236 DJ006 DJ016
FA006 FA016 FA086 FD050
GH00 GS00 HA07
4J034 BA05 BA08 CA02 CA04 CA13
CA14 CA17 CA22 CB03 CB04
CB08 CC02 CC12 CC62 CD01
DA01 DA05 DB03 DB07 DB08
DF01 DF02 DF11 DF12 DF17
DF32 DG00 DP02 DP18 HA01
HA07 HB06 HB08 HB09 HB12
HC03 HC12 HC13 HC17 HC22
HC34 HC35 HC46 HC52 HC61
HC64 HC67 HC71 HC73 JA02
JA14 JA30 LA16 LA36 QB17
QC05 RA07 RA16
4J038 DG111 DG181 DG271 DG281
DG291 DL151 GA08 HA156
HA446 KA08 KA20 LA02
MA08 MA10 NA01 NA03 PC08
PC10